



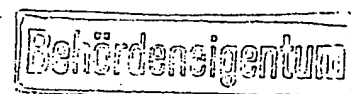
DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 33 14 742.6
㉑ Anmeldetag: 23. 4. 83
㉒ Offenlegungstag: 25. 10. 84

DE 33 14742 A1

⑦① Anmelder:
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Kerner, Dieter, Dr.; Kleinschmit, Peter, Dr., 6450
Hanau, DE; Parkhouse, Alan, 5047 Wesseling, DE;
Wolff, Siegfried, 5303 Bornheim, DE



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ An der Oberfläche modifizierte natürliche oxidische oder silikatische Füllstoffe, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft die Modifizierung von natürlichen oxidischen oder silikatischen Füllstoffen mit wasserunlöslichen, schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen. Die Füllstoffe werden zu diesem Zweck in eine wäßrige Suspension überführt und mit den Organosiliciumverbindungen gegebenenfalls in Gegenwart eines Emulgators behandelt.

BEST AVAILABLE COPY

DE 33 14742 A1

21.04.1983

83 141 KV

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft
Frankfurt am Main

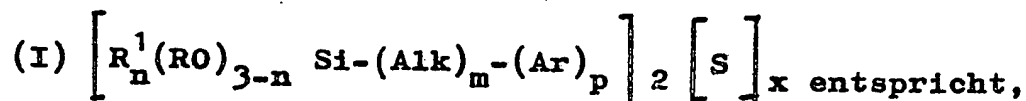
10

An der Oberfläche modifizierte natürliche
oxidische oder silikatische Füllstoffe, ein
Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung

15 Patentansprüche

20

1. Natürliche oxidische oder silikatische Füll-
stoffe, an der Oberfläche modifiziert mit mindestens
einer Organosiliciumverbindung, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Verbindung wasserunlöslich ist
und der Formel (I)



25

in der bedeuten:

30

R und R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
atomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹
jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeu-
tung haben können, R eine C₁-C₄-Alkyl-C₁-C₄-Alkoxi-
n: 0, 1 oder 2 gruppe,

35

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
m: 0 oder 1
Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen

...

1 p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht
gleichzeitig 0 bedeuten und
x: eine Zahl von 2 bis 8.

5 2. Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen gemäß
Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 10 a) bis zu 80 Gew.-% mindestens eine Organo-
siliciumverbindung gemäß der Formel (I) in
Wasser emulgiert, gegebenenfalls in Anwesenheit
einer oberflächenaktiven Substanz
- 15 b) diese Emulsion mit der wässrigen Suspension
eines oxidischen oder silikatischen, natürlichen
Füllstoffs bei einer Temperatur von 10 bis
50°C unter Rühren vermischt, daß in der Sus-
pension 0,3 bis 15 Gew.-% der Organosilicium-
verbindung(en) gemäß Formel (I), bezogen auf
den Füllstoff, enthalten sind,
- 20 c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur
von 50 bis 100°C aufheizt und
- 25 d) nach Ablauf von 10 bis 120 min den Füllstoff
abfiltriert und bei 100 bis 150°C trocknet
oder die Suspension sprühtrocknet.

30 3. Verwendung der Füllstoffe gemäß den Ansprüchen
1 und 2 in form- und vulkanisierbaren Kautschuk-
mischungen.

. 3.

1 D e g u s s a Aktiengesellschaft
 Frankfurt am Main

5 An der Oberfläche modifizierte, natürliche
 oxidische oder silikatische Füllstoffe, ein
 Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung

10 Die Erfindung betrifft mit Organosiliciumverbindungen
 modifizierte natürliche oxidische oder silikatische
 Füllstoffe, ein Verfahren zur Herstellung und deren
 Verwendung in vulkanisierbaren Kautschukmischungen.

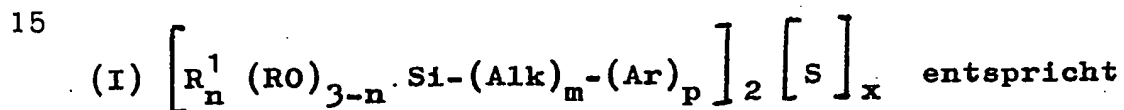
15 Es ist bekannt, oxidische Oberflächen mit Organo-
 siliciumverbindungen zu behandeln, um durch diese
 Vorbehandlung den Verbund zwischen oxidischem Füll-
 stoff und organischen Polymeren unterschiedlichster
 chemischer Zusammensetzung und damit die verstärkenden
20 Eigenschaften der Füllstoffe in den Polymeren zu
 verbessern.

 Zu diesem Zweck kann man z.B. die betreffende Organo-
 siliciumverbindung in einem organischen Lösungsmittel
25 auflösen und mit dieser Lösung anschließend z.B.
 Clays behandeln (US-PS 3 227 675) Huber).

 Aus der US-PS 3 567 680 ist bekannt, in Wasser sus-
 pendiertes Kaolin mit Mercapto- und Aminosilanen zu
30 modifizieren. Die betreffenden Organosiliciumverbin-
 dungen sind jedoch in den für die Modifizierung
 nötigen Mengen wasserlöslich, so daß auch in diesem
 Fall die Behandlung des Füllstoffs aus einer Lösung
35 heraus erfolgt.

- 1 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, mit wasser-
unlöslichen Organosiliciumverbindungen modifizierte, mit
Kautschuken verträgliche oxidische oder silikatische,
feinteilige Füllstoffe und Verfahren zu ihrer Her-
5 stellung zu finden, bei denen man trotz der Wasserun-
löslichkeit Lösungsmittelfrei in wässriger Phase
arbeiten kann.

Gegenstand der Erfindung sind mit Kautschuken ver-
10 trägliche, oxidische oder silikatische, natürliche
Füllstoffe, an der Oberfläche modifiziert mindestens
einer Organosiliciumverbindung, die dadurch gekenn-
zeichnet sind, daß die Verbindung wasserunlöslich ist
und der Formel (I)



in der bedeuten:

R und R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-
20 atomen den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ je-
weils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung
haben können, R eine C₁-C₄-Alkyl-C₁-C₄-Alkoxigruppe,
n: 0, 1 oder 2

Alk: einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten
25 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
m: 0 oder 1

Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 A-Atomen

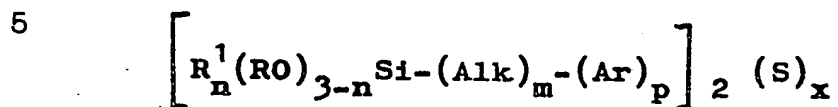
p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und m nicht gleich-
zeitig 0 bedeuten und

30 x: eine Zahl von 2 bis 8.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Ver-
fahren zur Herstellung der modifizierten natürlichen
oxidischen oder silikatischen Füllstoffe, das dadurch
35

1 gekennzeichnet ist, daß man

- a) bis zu 80 Gew.% mindestens einer wasserunlöslichen Organosiliciumverbindung mit der Formel I



in Wasser emulgiert, gegebenenfalls in Anwesenheit einer oberflächenaktiven Substanz,

10

- b) diese Emulsion mit der wässrigen Suspension eines oxidischen oder silikatischen, feinteiligen Füllstoffes oder einer Mischung verschiedener Füllstoffe bei einer Temperatur von 10 bis 50 °C, bevorzugt bei Raumtemperatur, unter Rühren vermischt,

15

- c) das Gemisch gegebenenfalls auf eine Temperatur von 50 bis 100 °C, bevorzugt von 60 bis 80 °C aufheizt,

20

- d) und nach Ablauf von 10 bis 120 min, bevorzugt von 30 bis 60 min, den modifizierten Füllstoff abfiltriert und bei Temperaturen von 100 bis 150 °C, bevorzugt von 105 bis 120 °C, trocknet oder die Suspension sprühtrocknet.

25

Die Organosiliciumverbindungen mit der Formel I können einzeln oder auch als Gemisch verschiedener Verbindungen in Wasser emulgiert werden. Beläuft sich die Gesamtmenge dieser Verbindungen nach der Vermischung mit der Suspension auf weniger als 3 Gew.-% (bezogen auf die wässrige Suspension), wird eine oberflächenaktive Substanz zur Unterstützung der Emulsionsbildung zugesetzt.

30

35

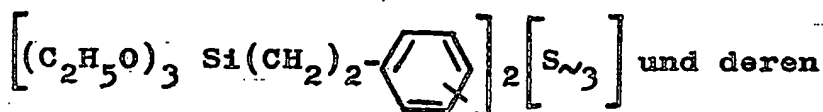
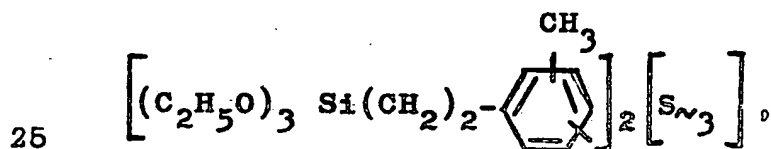
Dies ist bei Konzentrationen der Organosiliciumverbindung(en) ab 3 Gew.% nicht mehr notwendig, obwohl es hilfreich sein kann.

...

- 1 Man stellt die Emulsion bevorzugt bei Raumtemperatur her. Es sind aber auch Temperaturen geeignet, die bis zum Siedepunkt der wässrigen Emulsion reichen.
- 5 Die Konzentration der Organosiliciumverbindung(en) in der hergestellten Emulsion beläuft sich auf 10 bis 80 Gew.%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Emulsion.
- 10 Der pH-Wert der Emulsion liegt ebenso wie der pH-Wert der Füllstoffsuspension nach dem Zumischen der Emulsion im schwach sauren oder schwach alkalischen, bevorzugt aber bei einem pH-Wert von etwa 7.
- 15 Unter dem verwendeten Begriff wasserunlöslich ist zu verstehen:
Nach dem Vermischen der Emulsion (ohne oberflächenaktive Substanz) mit der Suspension des Füllstoffs bildet sich
20 um die Füllstoffteilchen herum im gewünschten pH- und Konzentrationsbereich keine klare Lösung der Organosiliciumverbindung(en). Es bleiben vielmehr die getrennten Phasen Wasser und Organosiliciumverbindung bestehen. Die oligosulfidischen Organosilane gemäß der oben
25 angegebenen allgemeinen Formel I sind an sich bekannt und können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Organosilane sind die z.B. nach der BE-PS 787 691 herstellbaren, Bis-(trialkoxysilyl-alkyl)-oligosulfide wie Bis-(tri-
30 methoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tributoxy-, -tri-i-propoxy- und -tri-i-butoxy-silyl-methyl)-oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexasulfide usw., weiterhin Bis- (2-tri-methoxy-, -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-,
35 -tripropoxy- und -tri-n- und -i-butoxy- äthyl) -oligosulfide und zwar insbesondere die Di-, Tri-, Tetra-,

1 Penta-, Hexasulfide usw., ferner die Bis-(3-trimethoxy-,
 -triäthoxy-, -trimethoxyäthoxy-, -tripropoxy-, -tri-n-
 butoxy- und tri-i-butoxy-silyl-propyl) oligosulfide
 und zwar wiederum die Di-, Tri-, Tetrasulfide usw
 5 bis zu Octasulfiden, des weiteren die entsprechenden
 Bis-(3-trialkoxysilylisobutyl)-oligosulfide, die
 entsprechenden Bis-(4-trialkoxysilylbutyl)-oligosulfide.
 Von diesen ausgewählten, relativ einfach aufgebauten
 Organosilanen der allgemeinen Formel I werden wiederum
 10 bevorzugt die Bis-(3-trimethoxy-, -triäthoxy- und
 tripropoxysilylpropyl)-oligosulfide, und zwar die
 Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfide, insbesondere die
 Triäthoxverbindungen mit 2, 3 oder 4 Schwefelatomen
 und deren Mischungen. Alk bedeutet in der allgemeinen
 15 Formel I einen zweiwertigen, geraden oder verzweigten
 Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen gesättigten
 Alkylenrest mit gerader Kohlenstoffkette mit 1 bis 4
 Kohlenstoffatomen.

20 Speziell geeignet sind auch die Silane mit der
 folgenden Strukturformel



30 Methoxianaloga, herstellbar nach der DE-AS 25 58 191.

Als oberflächenaktive Substanzen finden bevorzugt
 nichtionogene, kationische und anionische Tenside
 Verwendung. Ihre Konzentration in der Emulsion beträgt
 1 bis 7 Gew.%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.%.
 35

...

- 1 Beispiele für derartige Tenside sind Alkylphenolpolyglycoether, Alkylpolyglycoether, Polyglycole, Alkyltrimethylammoniumsalze, Dialkyldimethylammoniumsalze, Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzolsulfonate, Alkylhydrogensulfate, Alkylsulfate.

Die zu modifizierenden natürlichen Füllstoffe, auch als Gemisch von zwei oder mehr dieser Füllstoffe, sind an sich in der Kautschuktechnologie bekannte Füllstoffe.

- 10 Wesentliche Voraussetzung für ihre Eignung ist das Vorhandensein von OH-Gruppen an der Oberfläche der Füllstoffteilchen, die mit den Alkoxigruppen der Organosiliciumverbindungen reagieren können. Es handelt sich um oxidische und silikatische Füllstoffe, die mit Kautschukem verträglich sind, und die für diese Verwendung notwendige Feinteiligkeit aufweisen.

Als natürliche Silikate sind besonders Kaoline oder Clays geeignet. Aber auch

- 20 Kieselgur oder Diatomeenerde können eingesetzt werden.

Als oxidische Füllstoffe sind beispielhaft zu nennen Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder -trihydrat und Titandioxid, die aus natürlichen Vorkommen gewonnen werden.

- Die Emulsion wird in derartigen Mengen mit der Füllstoffsuspension vermischt, daß die Konzentration der Organosiliciumverbindung 0,3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffmenge beträgt.

- 1 Die modifizierten Füllstoffe enthalten 0,3 bis 15 Gew.%, bevorzugt 0,3 bis 2 Gew.%, der Organosiliciumverbindungen, bezogen auf den trockenen Füllstoff.
- 5 Sie sind besonders geeignet zur Verwendung in vulkanisier- und formbaren Kautschukmischungen, die nach den üblichen Verfahren in der Gummiindustrie hergestellt werden.
Eine nachteilige Wirkung der auf den Füllstoffober-
- 10 flächen eventuell adsorbierten oberflächenaktiven Substanzen ist nicht festzustellen.

Zu den geeigneten Kautschukarten zählen alle noch Doppelbindungen enthaltende und mit Schwefel sowie

15 Vulkanisationsbeschleuniger(n) zu Elastomeren vernetzbare Kautschuke und deren Gemische. Insbesondere sind dies die halogenfreie Kautschukarten, vorzugsweise sogenannte Dien-Elastomere. Zu diesen Kautschukarten zählen beispielsweise, gegebenenfalls ölgestreckte,

20 natürliche und synthetische Kautschuke, wie Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, Butadien-Acrylnitril-Kautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Äthylen, Propylen und zum Beispiel nichtkonjugierten Dienen.

25 Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke infrage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke

30 aus 2-Chlor-Butadien, Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, Äthylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke. Vorzugsweise werden Naturkautschuke und Polyisopren-Kautschuke eingesetzt und zwar allein

35 oder in Mischungen miteinander und/oder jeweils in Mischung mit den obengenannten Kautschuken.

- 1 Der modifizierte Füllstoff wird in der Menge zugemischt,
daß der Gewichtsanteil der auf ihm enthaltenen Organo-
siliciumverbindung zwischen 0,3 und 10 Gew.%, bevorzugt
zwischen 0,3 und 2 Gew.%, bezogen auf den Kaut-
5 schukanteil, liegt.

Dabei ist natürlich der vorgeschriebene Gesamtanteil des
Füllstoffs in der vulkanisierbaren Kautschukmischung
zu beachten.

- Das bedeutet, daß sowohl die Gesamtmenge des einzu-
10 setzenden Füllstoffs als auch eine Teilmenge modifiziert
sein kann. Im letzteren Fall ist der noch fehlende
Teil dann in nicht modifizierter Form zuzumischen.

- Die erfindungsgemäß hergestellten modifizierten Füll-
15 stoffe führen in den vulkanisierten Kautschukmischungen
zu einer deutlichen Verbesserung der gummitechnischen
Eigenschaften im Vergleich zu Mischungen, in die die
Organosiliciumverbindung und der Füllstoff getrennt
eingearbeitet wurden.

20

Es zeigt sich auch die Überlegenheit von Kautschuk-
vulkanisaten, die den erfindungsgemäß hergestellten

~~Füllstoff enthalten gegenüber Vulkanisaten mit einem~~

- 1 Die modifizierten Füllstoffe werden in folgenden Kautschukmischungen getestet:

Test Rezeptur 1 - Naturkautschuk

5		
	SMR 5, ML 4 = 68	100
	Füllstoff	100
	ZnO, RS	5
	Stearinsäure	2
10	Agerite Stalite	1
	Circo Light R.P.A.	4
	MBTS	1,25
	Schwefel	2,75

15

Test Rezeptur 2 - SBR 1500

	Ameripol 1502	100
	Füllstoff	150
20	ZnO, RS	3
	Stearinsäure	1
	D.E.G.	3
	TMTD	0,1
	MBTS	1,5
25	Schwefel	2.

30

Bei den verwendeten Emulgatoren, Organosiliciumverbindung und Füllstoffen handelt es sich um folgende Produkte:

Emulgatoren

35

Marlophen 812 = Nonylphenolpolyglycolether (12 Ethylen-oxideinheiten)
(CWH)

Marlophen 820 = Nonylphenolpolyglycolether (20 Ethylen-oxideinheiten)
(CWH)

1 Marlowet GFW = Alkylphenolpolyglycolether
(CWH)

Barquat MB 80 = Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (Lonza)

Organosiliciumverbindung

5 Si 69 = Bis- 3-(triethoxisilyl)propyl- tetrasulfan
(Degussa)

A 189 = Mercaptopropyltrimethoxisilan
(Union Carbide)

10

Clays

Suprex Clay, Hexafil (ECC), HEWP (ECC) Speswhite (ECC)
(Huber)

15

Zur Beurteilung der gummitechnischen Eigenschaften
der Vulkanisate werden folgende Werte ermittelt:

	Spannungswert = Modul	gemäß	DIN 53504
20	Firestone Ball Rebound	"	AD 20245
	Abriebwiderstand	"	DIN 53516
	Compression Set B	"	ASTM D 395
	GOODRICH Flexometer	"	ASTM D 623 A

25

30

35

1 Beispiel 1

Zu einer wässrigen Tensidlösung mit einer Konzentration von 40 g/l wird unter starkem Rühren Si 69 zugegeben, so daß die Konzentration an Si 69 in der gebildeten
5 Emulsion 90 g/l beträgt. Sofort nach der Zubereitung werden 200 ml dieser Emulsion in eine Suspension von 6 kg Suprex Clay in 25 kg Wasser bei 40°C unter Rühren gegeben. Die Suspension wurde auf 85°C aufge-
10 heizt, anschließend filtriert und getrocknet. In einem Versuch wurde auf das Aufheizen verzichtet. Das getrocknete Material wurde zuerst auf einer Zahnscheibenmühle und anschließend auf einer Stiftmühle vermahlen.

Eine Übersicht über die verwendeten Emulgatoren und
15 die mit diesen in Naturkautschuk und Synthesekautschuk erzielten Resultate, ausgedrückt durch den Modul 300 zeigt Tabelle 1. Es kann festgestellt werden, daß mit allen verwendeten Emulgatoren eine deutliche Leistungs-
20 steigerung gegenüber der Referenzmischung mit einem unbehandelten Suprex Clay erzielt wurde.

Daß neben der besseren Handhabbarkeit der modifizierten Füllstoffe gegenüber einer Zugabe von Silan während
25 des Einmischens in die Kautschukmatrix zusätzlich eine Leistungssteigerung erzielt werden kann, zeigt Beispiel 2.

Beispiel 2

Die Vorgehensweise erfolgte analog Beispiel 1. Als
30 Emulgator wurde Marlophen 812 eingesetzt. Es wurden jeweils 0,3 bzw. 0,45 Gewichtsteile Silan auf 100 Gewichtsteile Suprex Clay aufgebracht. Zum Vergleich wurde neben dem wasserunlöslichen Si 69 das in diesen
35 Mengen wasserlösliche A 189 verwendet. Die hiermit erhaltenen Produkte wurden wiederum in Natur- und

1 Synthesekautschuk eingearbeitet. Zum Vergleich wurde
Si 69 in den entsprechenden Konzentrationen direkt in
die Kautschukmischungen eingearbeitet. Tabelle 2 zeigt
die erhaltenen Resultate. Es kann festgestellt werden,
5 daß für das wasserunlösliche Si 69 eine Modifizierung
des Füllstoffs der getrennten Zugabe in die Kautschuk-
mischung überlegen ist.

In Beispiel 3 wird die Wirkungsweise bei weiteren
10 Füllstoffen gezeigt.

Beispiel 3

Es wurden drei verschiedene Füllstoffe mit 0,5 Gewichts-
teilen Si 69, bezogen auf 100 Gewichtsteile Füllstoff
15 in wässriger Suspension modifiziert. Zu einer Suspension
von 16 kg Hexafil in 20 kg Wasser wurde unter Rühren
eine Emulsion von 80 g Si 69 in 200 ml einer Lösung von
Marlowet GFW mit einer Konzentration von 40 g/l bei
Raumtemperatur zugegeben. Nach einer halben Stunde wurde
20 die Suspension auf Bleche gefüllt und im Trockenschrank
getrocknet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1.
Das gleiche Verfahren wurde mit HEWP durchgeführt, wobei
ein Teil der Einsatzmengen wie folgt geändert wurde:
15 kg HEWP, 86 kg Wasser, 75 g Si 69. Als drittes
25 wurden 30 kg fertig bezogener Speswhite slurry
(= $1,67 \text{ g/cm}^3$, Feststoffgehalt 1,1 g/ml) mit 100 g Si 69
in 200 ml Marlowet GFW-Lösung (Konzentration 40 g/l)
zur Reaktion gebracht. Die Prüfergebnisse in Natur-
und Synthesekautschuk zeigt Tabelle 3. Auch hier ist
30 ein deutlicher Anstieg der Moduli zu verzeichnen.

Neben der Verbesserung der Moduli werden auch andere
wichtige gummitechnische Daten durch das erfindungsge-
mäßige Vorgehen verbessert. Dies wird durch Beispiel 4
35 verdeutlicht.

1 Beispiel 4

Speswhite slurry wie in Beispiel 3 beschrieben wurde mit verschiedenen Mengen Si 69 modifiziert. Bezogen auf 100 Gewichtsteile Füllstoff wurden 0,5, 1, 1,8, 5 2,6 und 3,5 Gewichtsteile Si 69 eingesetzt. Hierzu wurden in die 200 ml Marlowet CFW-Lösung die entsprechenden Mengen an Si 69 zugegeben. Bei der höchsten Konzentration von 3,5 Gewichtsteilen wurde auf das Tensid verzichtet, da diese relativ große Menge keines 10 zusätzlichen Lösungsvermittlers bedarf. Als Vergleichssubstanz wurde ein Speswhite slurry ohne weitere Zugaben gleich aufgearbeitet. Die Aufarbeitung erfolgte wie in den vorhergehenden Beispielen beschrieben. Die ermittelten gummitechnischen Daten in Natur- und Syn- 15 thesekautschuk sind in den Tabellen 4 und 5 aufgelistet. Durch Zugabe größerer Mengen an Si 69 über 0,5 Gewichtsteile hinaus können weitere Verbesserungen der Eigenschaften erzielt werden.

20

25

30

35

1

5

10

15

20

25

30

35

Verwendetes Tensid	Modul 300	
	Naturkautschuk	Synthesekautschuk
Marlophen 812	9,6	7,4
Marlophen 812 ¹⁾	9,3	7,6
Marlophen 820	9,9	8,7
Marowet GFW	9,6	9,2
Barquat MB 80	10,1	9,6
Natriumdodecylsulfat	9,4	7,7
Alkylbenzolsulfonat	9,8	7,6
Referenzmischung (unbehandelter Clay)	8,5	5,0

1) Suspension wurde bei Raumtemperatur gerührt.

Tabelle 1 Wirkungsweise verschiedener Tenside bei der Modifizierung von Suprex Clay mit Si 69

	Gew.Teile Silan	Naturkautschuk	Synthesekautschuk
Suprex Clay	0	7,5	4,6
"	0,3 Si 69	8,1	7,1
"	0,45 Si 69 getrennte Zugabe	8,6	6,2
"	modifiziert mit 0,3 Si 69	8,9	8,6
"	" " 0,45 Si 69	9,6	10,0
"	" " 0,3 A 189	8,3	6,9
"	" " 0,45 A 189	8,3	7,1

Tabelle 2 Vergleich der getrennten Zugabe von Silan zur Kautschukmischung mit dem modifizierten Suprex Clay.

1

	Naturkautschuk		Synthesekautschuk	
	Modul 100	Modul 300	Modul 100	Modul 300
Hexafill modifiziert ¹⁾	3,8	11,2	5,4	8,3
" unmodifiziert	3,3	8,6	4,1	8,2
HEWP modifiziert ¹⁾	3,6	11,7	5,9	12,8
" unmodifiziert	3,5	8,9	3,5	6,3
Speswhite modifiziert ¹⁾	9,5	nicht mehr meßbar	9,9	nicht mehr Meßbar
" unmodifiziert	6,7	12,7	6,4	8,0

1) gemäß Beispiel 3

Tabelle 3 Erhöhung der Moduli verschiedener Füllstoffe im Vergleich zum unmodifizierten Füllstoff

35 30 25 20 15 10 5 1

Gewichtsteile Si 69	Modul 100	Abrieb- widerstand	Compression set	Firestone ball rebound	Goodrich Flexometer
0	6,7	332	55,8	53,5	149
0,5	9,5	267	35,9	53,5	111
1	10,7	295	33,0	53,8	103
1,8	10,7	290	31,6	54,0	100
2,6	11,0	265	30,0	55,6	96
3,5	11,3	254	28,3	55,9	95

Tabelle 4 Modifizierter Speswhite in Naturkautschuk

001777

35	30	25	20	15	10	5	1
Gewichtsteile Si 69	Modul 100	Abrieb- widerstand	Compression set	Firestone ball rebound	Goodrich Flexometer		
0	6,4	271	46,6	36,5	thermisch zer- stört nach 10 Minuten		
0,5	9,9	256	25,6	37,9	194		
1	10,8	256	22,0	37,8	141		
1,8	11,5	280	21,5	40,5	127		
2,6	12,1	238	19,6	41,3	117		
3,5	11,9	261	19,3	39,8	123		

Tabelle 5 Modifizierter Speswhite in Synthesekautschuk

1 Beispiel 5

Es wurde der Einfluß des Emulgators auf die Eigenschaften des Clays geprüft:

5 Tabelle 6

		<u>Modul 300 [mPa]</u>			
		a) Clay (unbeh.)	b) Clay + Si69	c) Clay + GFW	d) Clay + Si69 + GFW
10	Rezeptur 1 (Natur- kautschuk)	7,7	8,2	7,7	9,1
	Rezeptur 2 (SBR 1500)	5,5	6,7	5,7	8,5

15

Es zeigt sich, daß der Emulgator keinen Einfluß auf die gummitecnischen Eigenschaften des Clays hat, wie hier beispielhaft am Modul 300 nachgewiesen wurde

20 (Proben a, c).

Die Modifizierung von Clay mit Si69 in Dispersionen, die weniger als 3 Gew.-% Si69, bezogen auf die Menge der Dispersion, enthalten, aber keinen Emulgator, führt zwar zu einer gewissen Verbesserung des M 300-Werts

25 (Probe b). Diese kann jedoch aufgrund der ungenügenden Verteilung des Si69 in der Füllstoffdispersion nicht zu den guten Werten führen, die bei Verwendung von Si 69 in gleicher Konzentration in Kombination mit einem Emulgator erzielt werden (Probe d).

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.